BEITRAEGE ZUR

KENNTNIS DES NARCEÏN'S

SPECIELL

UEBER DIE OXYDATION DESSELBEN MIT KALIUMPERMANGANAT.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ALEXANDER MEIXNER

FRANKFURT AM MAIN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

BEITRAEGE ZUR

KENNTNIS DES NARCEÏN'S

SPECIELL

UEBER DIE OXYDATION DESSELBEN MIT KALIUMPERMANGANAT.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ALEXANDER MEIXNER

FRANKFURT AM MAIN.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

Seinen

THEUREN ELTERN

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0077

Durch die genauren Studien, welche man in den letzten Jahrzehnten über die Alkaloïde anstellte, hat man gefunden, dass die meisten derselben Abkömmlinge der Pyridinbasen und Chinolinbasen sind, einige lassen sich auch von dem Phenanthren ableiten.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ liefert direkt bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure, die sogenannte Nicotinsäure $C_5H_4N(COOH)$.

Chinin, ein Chinaalkaloïd, giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Pyridintricarbonsäure $C_6H_2N(COOH)_3$.

Durch Chromsäure wird dasselbe zu Chininsäure oxydirt $C_9H_5N(OCH_3(COOH)$ [1].

Ein hiervon sehr verschiedenes Verhalten zeigen die bis jetzt näher untersuchten Opiumalkaloïde, welche meistens bei der Oxydation neue Basen ergeben.

So erhält man bei der Oxydation von Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ mittelst Kaliumpermanganat oder

---

[1] Berl. Ber. XII. 1106.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung ein Oxydimorphin[1]:

$$C_{17}H_{18}NO_3$$
$$|$$
$$C_{17}H_{18}NO_3.$$

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$ wird bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in eine stickstoffhaltige Base zerlegt, die Cotarnin[2] genannt wurde $C_{12}H_{13}NO_3$.

Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$ und Papaverin $C_{20}H_{21}NO_2$ geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ihren Stickstoff[3] zur Hälfte als Ammoniak ab.

In neuerer Zeit erhielt Guido Goldschmiedt[4] aus Papaverin eine stickstoffhaltige Säure, die er Papaverinsäure nannte, $C_{16}H_{13}NO_7$, neben verschiedenen anderen Oxydationsprodukten.

Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$ soll nach vorläufigen Versuchen von Ritzefeld[5] bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine neue Base liefern, für welche etwa die Formel: $C_{17}H_{26}NO_{10}$ abgeleitet wurde.

Ich unternahm es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, diese Base näher zu untersuchen.

---

[1] Berl. Ber. XIII. 86. 91. 93.

[2] Ann. der Chem. 50. 1.

[3] Wankly, Gaumagee S. 1886. 296.

[4] Wiener Monatshefte für Chemie 1885. 958.

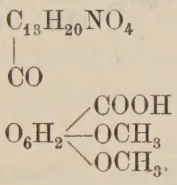
[5] Freiburger Dissert. 1885.

Ehe ich genauer auf mein eigentliches Thema eingehe, möchte ich hier noch einen kurzen Ueberblick über die Spaltungs- resp. Oxydationsprodukte des Narceïns geben.

Die ersten Versuche, das Narceïn zu oxydiren, wurden von Beckett und Wright[1] ausgeführt: Sie erhielten mit Chromsäure Kohlensäure, Methylamin und Hemipinsäure.

Wenig Hemipinsäure erhält man auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, dagegen viel, wenn man das Narceïn mit Eisenchlorid[2] oxydirt.

Gestützt auf diese Reaktion, dass das Narceïn Hemipinsäure liefere, stellte Wright folgende Konstitutionsformel für das Narcëin auf:



Um zu bestätigen, dass bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisenchlorid wirklich Hemipinsäure entsteht, machte ich den Versuch mit Eisenchlorid nach, kam aber zu einem ganz anderen Resultate, denn Eisenchlorid wirkt auf reines Narceïn überhaupt gar nicht ein.

---

[1] Soc. 29. 467.

[2] Berl. Ber. IX. 279.

Ich vermute daher, dass Beckett u. Wright ein unreines Narceïn unter Händen gehabt haben, vielleicht durch Narcotin verunreinigt, da letzteres leicht bei der Oxydation Hemipinsäure liefert.

Beim Kochen mit Kalilauge werden Ammoniak, Dimethylamin, und in geringer Menge eine Säure von der Formel:

$$C_{23}H_{23}NO_8$$

erhalten.

Beim Schmelzen mit Kalilauge erhält man Protocatechusäure:

$$C_6H_3\begin{cases}CO_2H & (1).\\ OH & (3).\\ OH & (4).\end{cases}$$

Das Narceïn, welches ich zu meinen Versuchen anwandte, wurde teils von E. Merck, teils von Böhringer u. Söhne bezogen.

Dasselbe krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser und Chloroform, dagegen leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. In Aether und Benzol ist es vollkommen unlöslich.

Verdünnte Alkalien lösen es mit grosser Leichtigkeit auf. Ist das Lösungsmittel sehr concentrirt, so scheidet sich das Narceïn als Oel wieder ab.

Das aus irgend einem Lösungsmittel umkrystallisirte Narceïn zeigt, wenn es nicht weiter gereinigt ist, genau den Schmelzpunkt 145,2° C. (uncorr.)

Charakteristisch für das Narceïn sind folgende Reaktionen:

Festes Narceïn wird durch verdünnte Jodlösung blau gefärbt, indem jedenfalls ein Hyperjodid entsteht[1].

Uebergiesst man Narceïn mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine blutrote Färbung[2].

Da mein Ausgangsmaterial genau den Schmelzpunkt 145° C. zeigte, so nahm ich zunächst an, dass dasselbe rein sei.

Mein erster Versuch, den ich anstellte, wurde genau nach der Methode von Ritzefeld ausgeführt.

Zu dem Zwecke wurden 20 gr. Narceïn mit 24,8 gr. verdünnter Schwefelsäure versetzt: Das Narceïn löst sich nicht in der Schwefelsäure auf, sondern bildet einen dicken Krystallbrei, da das schwefelsaure Narceïn leicht in das unlösliche basische Salz übergeht.

Dieser Krystallbrei wurde noch mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 20 gr. Kaliumpermanganat, die in 700 ccm Wasser gelöst waren, allmälig oxydirt.

Die hier zur Verwendung gekommenen Mengen von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat

---

[1] Stein, Fr. 9. 390. — Pelletier Ann. 16. 48.

[2] A. Vogel. Berl. Ber. 7. 906.

repräsentiren eine Menge von Sauerstoff, die 3 Atome auf 1 Molekül Base zur Einwirkung bringt.

Nach beendeter Oxydation wurde die über dem Braunstein stehende vollkommen neutrale Flüssigkeit abfiltrirt und stark eingeengt. Während des Erkaltens schieden sich kleine gelbliche Nädelchen aus. Dieselben wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und zum Schlusse, um allen Farbstoff zu entfernen, wurde die noch warme Lösung mit Chloroform tüchtig durchgeschüttelt. In das Chloroform gieng aller Farbstoff, während über demselben eine wasserhelle Flüssigkeit stand.

Dieselbe wurde etwas eingedampft und es schieden sich kleine, weisse Nädelchen ab. Der so erhaltene Körper, welcher genau den Schmelzpunkt 162° C. (uncorr.) zeigt, wie auch Ritzefeld angiebt, löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Chloroform, gar nicht in Aether und Benzol.

Derselbe wurde einer Analyse unterworfen und ergab sich als ein **reines Narceïn.**

Analysen.

Nr. 1. Verbrennung:

Dieselbe wurde, wie alle übrigen, im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2351 gr. der bei 110° C. getrockneten Substanz ergaben:

CO_2 = 0,5122 gr.; C = 0,1397 gr.; C = 59,42 %
H_2O = 0,1359 gr.; H = 0,0151 gr.; H = 6,42 %.

Berechnet auf Narceïn:	Gefunden:
C = 59,61 %	C = 59,42 %
H = 6,26 %	H = 6,42 %.

Nr. 2. Verbrennung
des von Ritzefeld[1] erhaltenen Körpers:

0,3486 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,7634 gr.; C = 0,2082 gr.; C = 59,72 %
H_2O = 0,2164 gr.; H = 0,0240 gr.; H = 6,88 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,61 %	C = 59,72 %
H = 6,26 %	H = 6,88 %.

Um nun ganz sicher zu gehen, dass ich nichts anderes, als mein Ausgangsmaterial allerdings in reinerem Zustand unter den Händen hatte, stellte ich noch das Platindoppelsalz dar. Dieses Salz wies mich auch zuerst darauf hin, dass

[1] Das von Ritzefeld dargestellte Präparat befand sich noch in der Sammlung des Herrn Prof. Claus, und wurde mir von demselben gütigst für die Analyse zu Gebot gestellt.

die Base weiter nichts, als mein Ausgangsmaterial sein konnte, da mehrere Platinbestimmungen gut stimmende Werte auf das Platindoppelsalz des Narceïns gaben.

Dasselbe erhielt ich durch Auflösen der Base in reiner verdünnter Salzsäure. Die Lösung wurde aufgekocht und heiss mit Platinchlorid versetzt. Während die Lösung erkaltet, krystallisirt das Salz in hübschen, goldgelben Nädelchen heraus, welche bei 195° C. (uncorr.) schmelzen.

Es ist in Wasser schwer löslich, ebenso in mit Salzsäure angesäuertem Wasser.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Die Analysen ergaben für dieses Platindoppelsalz folgende Resultate:

Nr. 1. Verbrennung:

0,2371 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,3590 gr.; C = 0,0979 gr.; C = 41,29 %
H_2O = 0,0992 gr.; H = 0,01102 gr.; H = 4,64 %.

Nr. 2. Stickstoffbestimmung:

Zur Stickstoffbestimmung wurde die bei 110° C. getrocknete Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,4334 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben 10,2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 724,1 mm und einer Temperatur von 10° C.

10,2 ccm N entsprechen nach folgender Gleichung 0,011634 gr. N; N = 2,68 %.

$$g = \frac{V.\ (b-w)}{760\ (1+0{,}00367t)}.0{,}0012562$$

v = beobachtetes Volumen . . = 10,2 cm
b = Barometerstand . . . . . = 742,1 mm
t = Temperatur . . . . . = 10° C.
w = Tension d. Wasserdampfes bei t^0 = 9,165 mm.

Nr. 3. Platinbestimmungen:

Dieselben wurde durch Abglühen der Substanz im Porzellantiegel ausgeführt.

0,2606 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Pt = 0,0385 gr.; Pt = 14,77 %.

0,2516 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Pt = 0,0368 gr.; Pt = 14,62 %.

Zusammenstellung

$(C_{23}H_{29}NO_9.HCl)_2PtCl_4$.

Berechnet:				Gefunden:		
C = 41,25 %	C = 41,29 %	—	—	—		
H = 4,48 %	H = 4,64 %	—	—	—		
N = 2,09 %	N =	—	2,68 %	—	—	
O =	—	O =	—	—	—	—
Pt = 14,76 %	Pt =	—	—	14,77 %	14,62 %	
Cl =	=	Cl =	—	—	—	—.

Mithin ist durch die Analyse hinreichend bewiesen, dass es sich hier um ein reineres Narceïn handelt. Es ist uns somit ein Mittel an die Hand gegeben, durch gemässigte Oxydation das Narceïn zu reinigen.

Was nun die Eigenschaften des auf diese Weise gereinigten Narceïns anbelangt, so stimmen dieselben mit den oben erwähnten genau überein, bis auf den Schmelzpunkt, der wie gesagt, bei 162° C. liegt.

Als Nebenprodukt bekam ich bei dieser Oxydation des käuflichen Narceïns, eine dunkelbraune Schmiere. Nachdem verschiedene Versuche, daraus fassbare Produkte zu isoliren, vergeblich geblieben waren, gab ich die weitere Untersuchung derselben auf.

Narceïnsäure.

Da ich auf diese Weise nur reineres Narceïn wiedergewann, so änderte ich die Versuchsbedingungen derart ab, dass ich bei den folgenden Versuchen einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure anwandte.

20 gr. Narceïn wurden mit der 3fachen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 20 gr. Kaliumpermanganat, die ich ebenfalls in 700 ccm Wasser löste, oxydirt. Der Zusatz von Kaliumpermanganat geschah so, dass keine merkliche Erwärmung dabei eintrat.

Nachdem die Oxydation beendet ist, wird der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, und die Lösung stark eingeengt. Dieselbe lässt eine dunkelbraune Schmiere ausfallen, welche sich leicht in Alkohol löst. Nach dem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt aber wieder dieselbe dunkle Schmiere, mit welcher weiter nichts anzufangen ist.

Ein Versuch mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung zu oxydiren, verlief ebenso resultatlos.

Da bei der Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat und in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid keine greifbaren Produkte isolirt werden konnten, versuchte ich das Narceïn mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu oxydiren.

Narceïn wurde mit Wasser übergossen und mit einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Kalilauge oxydirt.

Auch hier erhielt ich stets die schon mehrfach erwähnten Schmieren, die nebenbei gesagt, sehr hygroskopisch sind, und auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Nach diesen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher ich eine leidlich gute Ausbeute eines krystallisirbaren Körpers erhielt.

Zu dem Zwecke wurden 20 gr. Narceïn mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung des sauren Salzes notwendig sind. Das Salz wurde dann noch mit 150—200 ccm Wasser verdünnt und mit einer 2% Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt resp. titrirt, d. h. es wurden so viel von dem Oxydationsmittel nach und nach hinzugesetzt, bis dasselbe nicht mehr in der Kälte einwirkte.

Der Zusatz von Kaliumpermanganat geschah so, dass erst dann eine neue Menge von dem Oxydationsmittel hinzu gesetzt wurde, nachdem die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war.

Ferner wurde die Temperatur so regulirt, dass dieselbe nie über 20—23° C. stieg, denn es hatte sich herausgestellt, dass bei höherer Temperatur die an und für sich schon geringen Ausbeuten noch schlechter wurden. Nachdem ich so viel Kaliumpermanganat hinzugesetzt hatte, dass dasselbe bei der oben angegebenen Temperatur nicht mehr einwirkte, wurde die über dem Braunstein stehende bernsteingelbe, stark alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, und der Braunstein mit Wasser gut ausgewaschen.

Ich brauchte auf 1 gr. Narceïn etwa 3 gr. Kaliumpermanganat, welches auf 1 Molekül Base etwa 9 Moleküle Permanganat entspricht. Es kommen somit auf 1 Molekül Narceïn 14 Atome Sauerstoff zur Verwendung:

$$C_{23}H_{29}NO_9 + 14O = C_{15}H_{15}NO_8 + C_8H_{14}O_{15}.$$

Die von dem Braunstein abfiltrirte, stark alkalisch reagirende und etwas ins grünliche fluorescirende Flüssigkeit wurde zunächst auf die Hälfte eingedunstet, dann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und weiter auf 200—100 ccm eingedampft. Die so konzentrirte Lösung wurde mit

Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Es ist sehr wesentlich, dass man die Flüssigkeit während des Eindunstens genau neutralisirt, und dieselbe weder stark sauer noch stark alkalisch macht, da sonst leicht Verschmierungen eintreten können, infolge deren man einen Verlust an Ausbeute hat.

Ferner darf man die konzentrirte Lösung erst allmählig sauer machen. Diese Vorsichtsmassregel ist desshalb notwendig, da ebenfalls, wie beim Eindampfen leicht Verschmierungen eintreten können. Man versetzt daher zunächst die Lösung mit wenig Schwefelsäure, schüttelt mit Aether gut aus und gibt erst dann eine neue Portion Schwefelsäure hinzu, wenn der Aether sich wenig oder fast gar nicht mehr färbt.

Die so erhaltene Lösung ist rötlich gefärbt und hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers einen krystallinischen Körper. Derselbe löst sich in Wasser und reagirt stark sauer. Man kann ihn deshalb, wie sich auch später bewiesen hat, als Säure ansprechen.

Ehe ich näher auf dieselbe eingehe, möchte ich hier ein paar Worte über die Ausbeuten voranschicken. Um allen Irrthümern vorzubeugen, dass man von der Säure eine grosse Ausbeute erhalten konnte, ist zu erwähnen, dass es mir nicht gelang,

selbst bei noch so vorsichtiger Oxydation eine bessere Ausbeute als höchstens 8% von der rohen Säure zu erzielen. Neben dieser Säure erhält man noch eine stark hygroskopische Masse, auf deren weitere Untersuchung ich nicht näher einging. Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält immer noch eine Menge derselben Säure, die trotz mehrfachem Ausschütteln nicht in den Aether ging.

Um diese zu gewinnen, neutralisirte ich die Flüssigkeit mit Kalilauge und fällte das schwefelsaure Alkali durch Zusatz von 2—3 Volumen Alkohol aus. Das von dem schwefelsauren Alkali befreite Filtrat wurde eingedampft, um allen Alkohol zu verjagen, und dann mit Silbernitrat gefällt. Die mit Aether ausgeschüttelte Säure wurde zur Reinigung ebenfalls mit Kalilauge neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Beide Silbersalze wurden vereinigt und durch Schwefelwasserstoff die freie Säure wieder hergestellt. Die von dem Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und zur Krystallisation hingestellt.

Gut thut man, das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat beinahe zur Trockene einzudampfen und mit absoluten Alkohol aufzunehmen, um allen Salpeter zu entfernen.

Das Silbersalz kann man nämlich nicht ganz auswaschen, ohne einen Verlust von demselben zu erleiden, da dasselbe etwas in Wasser löslich ist.

Die alkoholische Lösung dampft man zur Trockene ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und stellt die wässrige Lösung zur Krystallisation hin.

Aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit schöne etwas gelblich gefärbte Krystalle aus, die entweder dem rhombischen oder dem monoklinen System angehören und von 3 Pinakoidflächen begrenzt sind. Die mehrmals aus Wasser umkrystallisirte Säure zeigt dann den Schmelzpunkt bei 184° C. (uncorr.), bei welcher Temperatur sie sich zersetzt und ihren Stickstoff als Dimethylamin abgiebt. Auf diese Eigenschaft werde ich weiter unten eingehen.

Die Säure ist in Aether, leicht in Alkohol, in Chloroform und in heissem Wasser löslich.

Analysen.

Nr. 1. Verbrennung:

Dieselbe wurde im offenen Rohre mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale ausgeführt.

0,2985 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,5842 gr.; C = 0,1584 gr.; C = 53,06 %
H_2O = 0,1248 gr.; H = 0,0138 gr.; H = 4,64 %.

Nr. 2. Verbrennung:

0,2971 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,5728 gr.; C = 0,1578 gr.; C = 53,07 %
H_2O = 0,1228 gr.; H = 0,01364 gr.; H = 4,59 %.

Nr. 3. Stickstoffbestimmung:

Zur Stickstoffbestimmung wurde die bei 110° C. getrocknete Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale im Kohlensäurestrom geglüht.

0,3040 gr. Substanz ergaben 10,7 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 730 mm und einer Temperatur von 15° C.

10,7 ccm Stickstoff entsprechen nach der Gleichung (s. S. 14) 0,01202 gr. N; N = 3,95%.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$C_{15}H_{15}NO_8$.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C = 53,41%	C = 53,07 %; 53,06 % — —
H = 4,45%	H = 4,59 %; 4,64 % — —
N = 4,14%	N = — — 3,95 % —
O = 37,98%	O = — — — 38,39 %.

Nr. 4. Wasserbestimmung:

0,7189 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0994 gr. Wasser, dies entspricht einem Wassergehalt von 13,82 %.

Berechnet auf 3 H_2O:	Gefunden:
H_2O = 13,81 %	H_2O = 13,82 %.

Also enthält die Säure im lufttrockenen Zustande aus Wasser krystallisirt 3 Moleküle Wasser.

Ich schlage vor, diese von mir zuerst aufgefundene Säure **Narceïnsäure** zu nennen:

$$C_{23}H_{29}NO_9 + 14O = C_{15}H_{15}NO_8 + C_8H_{14}O_{15}.$$

Salze der Narceïnsäure.

Neutrales Natriumsalz der Narceïnsäure:

$C_{15}H_{12}NO_8Na_3$.

Dasselbe wurde dargestellt, indem die freie Säure mit reiner, aus metallischem Natrium dargestellten Natronlauge neutralisirt wurde.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in verdünntem Alkohol ist es unlöslich.

Dasselbe krystallisirt schwer, ein einziges Mal gelang es mir, dasselbe in Prismen zu erhalten; es enthält kein Krystallwasser.

Natriumbestimmung:

Das Salz wurde zunächst in einem Platintiegel verkohlt, dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und diese langsam abgeraucht. Zum Schlusse giebt man noch etwas kohlensaures Ammon hinzu, um alle überschüssige Schwefelsäure zu entfernen.

0,1388 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Na_2SO_4 = 0,0731 gr.; Na = 0,0237 gr.;
Na = 17,07 %.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 17,12 %	Na = 17,07 %.

Dinatriumsalz der Narceïnsäure:
$C_{15}H_{13}NO_8Na_2+5H_2O$.

Dasselbe wurde auf folgendem Wege erhalten:

1 gr. Säure wurde in 30 ccm Wasser gelöst. Davon wurden 20 ccm mit reiner Natronlauge genau neutralisirt, und dann noch 10 ccm der Säure hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, worauf das Salz in kleinen deutlichen Nädelchen herauskrystallisirt; dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und haben einen Krystallwassergehalt von 19,17 %, entsprechend 5 Molekülen Wasser. Das Salz schmilzt bei 85° C. in seinem Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0,0970 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 70—80° C. 0,0186 gr. Wasser; H_2O = 19,17 %.

Natriumbestimmung:

Dieselbe wurde in derselben Weise, wie bei dem neutralen Salze ausgeführt.

0,1241 gr. bei 70—80° C. getrocknete Substanz ergaben:

Na_2SO_4 = 0,0469 gr.; Na = 0,0152 gr.;
Na = 12,24 %.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 12,07 % —	Na = 12,24 % —
H_2O = — 19,10 %;	H_2O = — 19,17 %.

Mononatriumsalz der Narceïnsäure:
$C_{15}H_{14}NO_8Na + 4^1/_2 H_2O$.

Um dasselbe darzustellen, löste ich, wie vorhin, 1 gr. Säure in 30 ccm Wasser auf. Davon wurden 10 ccm genau mit reiner Natronlauge neutralisirt und dann noch 20 ccm hinzugegeben. Das Salz krystallisirt nach dem Eindunsten der Lösung in kleinen mikroskopischen Nädelchen heraus, die sehr leicht in Wasser löslich sind.

Das Salz enthält einen Krystallwassergehalt von 18,41 %, entsprechend $4^1/_2$ Molekülen Wasser.

Wasserbestimmung:

0,1413 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0263 gr. H_2O; H_2O = 18,61 %.

Natriumbestimmung:

Dieselbe wurde in derselben Weise, wie bei dem neutralen Salz ausgeführt.

0,1320 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Na_2SO_4 = 0,0278 gr.; Na = 0,0090 gr.;
Na = 6,81 %.

Berechnet:		Gefunden:		
Na = 6,40 %		Na = 6,81 %		—
H_2O = 18,41 %		H_2O =	—	18,61 %.

Neutrales Bariumsalz der Narceïnsäure:
$(C_{15}H_{12}NO_8)_2.Ba_3+5H_2O.$

Dasselbe wurde erhalten durch Kochen der Säure mit reinem Bariumcarbonat. Die Lösung wurde von dem überschüssigen Baryt durch Abfiltriren befreit, und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft.

Aus der so konzentrirten Lösung schied sich das Salz in kleinen schneeweissen verfilzten Nädelchen aus. Dieselben sind in Alkohol unlöslich, dagegen leicht löslich in Wasser. Sie enthalten einen Krystallwassergehalt von 7,69 %, entsprechend 5 Molekülen Wasser.

Wasserbestimmung:

0,1668 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0130 gr. Wasser; H_2O = 7,79 %.

Bariumbestimmung:

Dieselbe wurde ausgeführt durch Abglühen der Substanz mit reiner Schwefelsäure im Platintiegel.

0,1530 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

$BaSO_4$ = 0,0998 gr.; Ba = 0,0581 gr.;
Ba = 37,97 %.

Berechnet:		Gefunden:	
Ba = 38,09 %		Ba = 37,97 %	—
H_2O = 7,69 %		H_2O = —	7,79 %.

Neutrales Silbersalz der Narceïnsäure:

$C_{15}H_{12}NO_8Ag_3$.

Dasselbe wurde über das Natriumsalz dargestellt. Zu dem Zwecke neutralisirte ich die Säure mit reiner Natronlauge, die ich mir aus metallischem Natrium und Wasser darstellte, und fällte dann die vollkommen neutrale Lösung mit Silbernitrat.

Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches sich leicht im feuchten Zustande bräunt. Das Silbersalz enthält kein Krystallwasser.

Analysen.

Nr. 1. Silberbestimmung:

Dieselbe wurde durch Abglühen der Substanz im Porzellantiegel erhalten:

0,2465 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

0,1205 gr. Ag; Ag = 48,88 %.

Nr. 2. Verbrennung und Silberbestimmung:

0,2136 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,2341 gr.; C = 0,0639 gr.; C = 27,06 %
H_2O = 0,0480 gr.; H = 0,0054 gr.; H = 2,52 %
Ag = — ; Ag = 0,1058 gr.; Ag = 49,53 %.

Zusammenstellung:

Berechnet:		Gefunden:	
C	= 27,35 %	C	= 27,06 %
H	= 2,27 %	H	= 2,52 %
N	= —	N	= —
O	= —	O	= —
Ag	= 49,23 %	Ag	= 49,53 %; 48,08 %.

Aus all den oben angeführten Salzen geht mit Sicherheit hervor, dass die Narceïnsäure eine dreibasische Säure ist und zunächst folgende Konstitution hat:

$$C_{12}H_{12}NO_2(COOH)_3.$$

Dioxynaphtalindicarbonsäure:

$C_{12}H_8O_6$.

Da ich bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Narceïnsäure fand, dass sich dieselbe zersetzt, und, dass ich vergebens den Stickstoff nach der bekannten Stickstoffreaktion nachzuweisen versuchte, denn da ehe das Natrium auf die Säure einwirkt dieselbe sich in einem stickstofffreien und stickstoffhaltigen Körper zerlegt, so war es von grossem Interesse zu erfahren, in welcher Weise die Zersetzung stattfindet, und was aus derselben resultirt.

Ich erhitzte desshalb die Säure auf 184—200° C. im Oelbade.

Die entweichenden Gase leitete ich zunächst in mit Salzsäure angesäuertes Wasser und dann in Barytwasser. Vor und während der ganzen Operation wurde kohlensäurefreie Luft hindurch geleitet.

Bei 110—120° C. verliert die Säure alles Wasser, bei 184—200° C. schmilzt sie unter star-

kem Aufbrausen. Die Temperatur wurde so lange auf 200 ° C. erhalten, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die rückständige Masse erstarrt dann bei 146 ° C. zu einem in Nadeln krystallisirenden Körper.

Die weitere Behandlung dieses Produktes werde ich weiter unten angeben und hier etwas näher auf die Untersuchung der entweichenden Gase eingehen.

Zunächst lies sich direckt die Kohlensäure konstatiren, indem das Barytwasser einen starken Niederschlag von kohlensaurem Baryt ausfallen lies, der sich in Salzsäure unter starkem Aufbrausen wieder löste. Die salzsaure Flüssigkeit wurde zur Trockene abgedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde dann mit einer ätherisch-alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt. Während des freiwilligen Abdunstens des Aethers krystallisirt ein gelblich gefärbter Körper heraus, der sich als Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylamins erwies: seine Platinbestimmung ergab folgende Resultate:

Platinbestimmung:

Dieselbe wurde durch Abglühen der Substanz in einem Porzellantiegel erhalten.

0,2342 gr. Substanz ergaben 0,0918 gr. Pt.

Pt = 39,19 %.

Berechnet auf $[NH(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 39,24 %	Pt = 39,19 %.

Mithin zerfällt die Narceïnsäure beim Erhitzen auf 184—200° C. in Kohlensäure Dimethylamin und in einen Körper, der, wie später konstatirt wurde, eine stickstofffreie Säure ist.

Um nun die betreffende Säure rein zu erhalten, kann man dieselbe aus Alkohol umkrystallisiren, aus welchem sie in tafelförmigen Krystallen erhältlich ist.

Da aber der Farbstoff, welches der Säure anhängt, ausserordentlich schwer oder kaum durch Umkrystallisiren zu entfernen ist, so ist es ratsam, dieselbe zu sublimiren.

Die Säure sublimirt bei 140—150° C. in langen, schneeweissen, federartig verzweigten Krystallen, die den Schmelzpunkt 162° C. (uncorr.) zeigen.

Analysen.

Nr. 1. Verbrennung:

Dieselbe wurde im offenen Rohre mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,2030 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergab:

CO_2 = 0,4312 gr.; C = 0,1179 gr.; C = 58,08 %
H_2O = 0,0726 gr.; H = 0,0080 gr.; H = 3,94 %.

Nr. 2. Verbrennung:

0,2033 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,4344 gr.; C = 0,1185 gr.; C = 58,28 %
H_2O = 0,0687 gr.; H = 0,0076 gr.; H = 3,73 %.

Diese Zahlen führen zu der Zusammensetzung $C_{12}H_8O_6$, welche einer Dioxynaphtalsäure, wie sich später herausstellte entspricht.

Zusammenstellung:

$C_{12}H_8O_6$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,07 %	C = 58,08 %; 58,28 %
H = 3,23 %	H = 3,94 %; 3,73 %
O = 38,70 %	O = 37,98 %; 37,99 %.

Die Säure ist löslich in Aether, Chloroform, schwer löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser. Die in irgend einem Lösungsmittel aufgelöste Säure zeigt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels genau den Schmelzpunkt 162° C. Mithin ist bewiesen, dass eine Anhydridbildung ausgeschlossen ist.

Es wurden jetzt zur Bestimmung der Basicität Salze dargestellt, die zur Evidenz bewiesen, dass eine zweibasische Säure vorliegt.

Salze der Dioxynaphtalin-dicarbonsäure.

Neutrales Natriumsalz:

$C_{12}H_6O_6Na_2 + 6H_2O$.

Dasselbe wurde durch Neutralisation der Säure mit reiner Natronlauge erhalten. Das Salz krystallisirt in kleinen weissen Nädelchen mit 6 Molekülen Wasser und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Wasserbestimmung:

0,2140 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0575 gr. Wasser, entsprechend 26,86 %.

Natriumbestimmung:

Dieselbe wurde in einem Platintiegel durch Abglühen der Substanz mit reiner Schwefelsäure ausgeführt. Um alle überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, wurde das Salz mehreremals mit kohlensaurem Ammon abgeglüht.

0,1565 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Na_2SO_4 = 0,0734 gr.; Na = 0,0238 gr.;
Na 15,20 %.

Berechnet:		Gefunden:	
Na	= 15,06 %	Na	= 15,20 %
H_2O	= 27,00 %	H_2O	= 26,86 %.

Saures Natriumsalz:

$C_{12}H_7O_6Na + 5^1/_2H_2O$.

Um dieses Salz zu erhalten löste ich 1 gr. Säure in 30 ccm Wasser auf, 15 ccm davon wurden genau mit reiner Natronlauge neutralisirt und dann wurden die übrigen 15 ccm hinzugegeben. Das Salz krystallisirt in kleinen mikroskopischen Nädelchen mit $5^1/_2$ aqua.

Wasserbestimmung:

0,1501 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0397 gr. Wasser; H_2O = 26,44 %.

Natriumbestimmung:

Dieselbe wurde in derselben Weise wie bei dem neutralen Salze ausgeführt.

0,1104 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Na_2SO_4 = 0,0289 gr.; Na = 0,0093 gr.;
Na = 8,42 %.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 8,55 %	Na = 8,42 %
H_2O = 26,82 %	H_2O = 26,44 %.

Neutrales Bariumsalz:

$C_{12}H_6O_6Ba+2H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Kochen der Säure mit reinem Bariumcarbonat. Das von dem überschüssigen Bariumcarbonat abfiltrirte Bariumsalz wurde so weit eingeengt, bis sich eine kleine Haut auf der Flüssigkeit bildete. Das Bariumsalz krystallisirt darauf in kleinen weissen Nädelchen, die sich sternförmig um einen Punkt herumlagern, aus.

Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Wasserbestimmung:

0,2170 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0,0195 gr. Wasser; H_2O = 8,98 %.

Bariumbestimmung:

Dieselbe wurde durch Abglühen der Substanz mit Schwefelsäure im Platintiegel erhalten.

0,1975 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

$BaSO_4$ = 0,1195 gr.; Ba = 0,0702 gr.;
Ba = 35,54 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 35,77 %	Ba = 35,54 %
H_2O = 8,59 %	H_2O = 8,98 %.

Neutrales Silbersalz:
$C_{12}H_6O_6Ag_2$.

Dasselbe wurde über das Natriumsalz dargestellt, indem man die Säure mit reiner Natronlauge neutralisirt und mit Silbernitrat fällt.

Der gut ausgewaschene Niederschlag bildet ein weisses amorphes Pulver, das etwas in Wasser löslich ist.

Analysen.

Nr. 1. Verbrennuug:

Dieselbe wurde im offenen Rohre mit Kupferoxyd ausgeführt.

0,2321 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,2651 gr.; C = 0,0723 gr.; C = 31,15 %
H_2O = 0,0405 gr.; H = 0,0045 gr.; H = 1,03 %.

Nr. 2. Silberbestimmungen:

Dieselben wurden durch Abglühen der Substanz in einem Porzellantiegel erhalten.

0,1379 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Ag = 0,0644 gr.; Ag = 46,70 %.

0,1408 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

Ag = 0,0658 gr.; Ag = 46,76 %.

Zusammenstellung:

$C_{12}H_6O_6Ag_2$.

Berechnet:		Gefunden:	
C = 31,16 %	C = 31,15 %	—	—
H = 1,52 %	H = 1,93 %	—	—
O = —	O = —	—	—
Ag= 46,75 %	Ag= —	46,70 %;	46,76 %.

Mithin ist diese Säure eine zweibasische und hat daher die bis jetzt gefundene Konstitution:

$$C_{10}H_6O_2(COOH)_2.$$

Die Zusammensetzung der Säure stimmt mit der Thatsache überein, dass sich die Narceïnsäure bei dem Erhitzen auf 184—200° C. in Dimethylamin, Kohlensäure und in obige Säure spaltet und zwar auf je 1 Molekül Säure 1 Molekül des obengenannten Körpers:

$$C_{15}H_{15}NO_8 = C_{12}H_8O_6 + CO_2 + NH(CH_3)_2.$$

Reduction der Dioxynaphtalindicarbonsäure zu Naphtalindicarbonsäure.

Es war mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die beiden neben den Carboxylgruppen vorhandenen Sauerstoffatome als Hydroxylgruppen vorhanden sind; dieselben mussten dann beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure sich gegen Wasserstoff austauschen, und ich würde dann zu einer Naphtalindicarbonsäure gelangen.

Zu dem Zwecke wurde die Säure auf folgende Art reduzirt.

Ein gr. Säure wurde in einem Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler mit 4 gr. amorphen Phosphor gut gemischt und mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure zu einem dicken Brei angerührt. Dieses Gemisch wurde nach Zusatz von einigen Körnchen Jod mehere Tage lang erhitzt. Die Reduktion geht sehr schwierig und nur unvollständig von statten. Nach 6—7 Tagen neutralisirte ich das ganze Reaktionsgemisch, nachdem dasselbe

mit Wasser verdünnt war, mit Kalilauge, filtrirte von dem amorphen Phosphor ab und dampfte ein.

Nachdem die ganze Flüssigkeit auf ein kleines Quantum gebracht war, säuerte ich mit Salzsäure an, worauf die Säure als flockiger Niederschlag herausfiel.

Nach dem Trocknen desselben wurde der Körper in Alkohol gelöst, woraus nach dem Abdunsten des Alkohols die Säure sich wieder ausschied. Nach mehrmaligen Behandeln mit Alkohol zeigte die Säure den Schmelzpunkt von 250—255 °C.

Der Schmelzpunkt lässt auf eine γ-Naphtalindicarbonsäure schliessen, die nach Angabe von Wichelhaus und Darmstädter[1] noch nicht bei 240 °. C. schmilzt. Alle anderen 5 bekannten Naphtalindicarbonsäuren schmelzen entweder über 300 ° C. oder unter 240 ° C.

Leider sind von den 10 möglichen Naphtalsäuren nur 6 bekannt, und auch diese sind zum grossen Theil nur unvollkommen untersucht. Eine einzige, nur die α α-Naphtalindicarbonsäure ist genauer untersucht, aber mit dieser stimmt sicher meine Säure nicht überein, da dieselbe über 300° C. schmilzt. Von den 5 anderen kann nur die γ-Naphtalindicarbonsäure in Betracht kommen. Die Angaben über dieselbe sind allerdings so minimal, dass man nicht mit Sicherheit auf dieselbe schliessen kann.

---

[1]) Ann. C. L. II. 309.

Was die Unlöslichkeit der Säure in Wasser und Aether, die Löslichkeit in Alkohol betrifft, so stimmen diese Eigenschaften mit meinen Beobachtungen überein.

Uebrigens ist es nicht ausgeschlossen, dass die Säure mit einer der 4 noch unbekannten Naphtalinsäuren übereinstimmt.

Um zu beweisen, dass ich wirklich eine Naphtalindicarbonsäure vor mir hatte, destillirte ich einen Theil derselben mit Kalk über, um den betreffenden Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das Destillationsproduct zeigte, sowohl deutlich den Geruch nach Naphtalin, als auch den Schmelzpunkt 79° C der dem Naphtalin zukommt. Aus der Säure stellte ich nun das Bleisalz dar, um dasselbe einer Analyse zu unterwerfen.

Dasselbe wurde erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiacetat. Ich erhielt es als gräulich weisses Pulver, welches in Wasser unlöslich ist und kein Krystallwasser enthält.

Bleibestimmung:

Dieselbe wurde in einem Porzellantiegel durch Abglühen der Substanz mit Schwefelsäure erhalten.

0,1342 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

$PbSO_4$ = 0,0974 gr.; Pb = 0,0665 gr.

Pb = 49,55 %.

Verbrennung:

Dieselbe wurde wie in gewohnter Weise ausgeführt.

0,2512 gr. bei 110° C. getrocknete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,3161 gr.; C = 0,0866 gr.; C = 34,31 %
H_2O = 0,0387 gr.; H = 0,0043 gr.; H = 1,71 %.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C = 34,20 %	C = 34,31 %
H = 1,42 %	H = 1,71 %
O = 15,22 %	O = 14,43 %
Pb = 49,16 %	Pb = 49,55 %.

Mithin wäre die Konstitution der Säure folgende:

$$C_{10}H_4(OH)_2(COOH)_2,$$

die der Narceïnsäure:

$$C_{10}H_4N(CH_3)_2(OH)_2(COOH)_3.$$

Leider war die Menge des mir zu Gebote stehenden Materials eine so geringe, dass die ausserordentlich interessante Frage über die Stellung der Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen in der Dioxynaphtalindicarbonsäure und die des Dimethylamins in der Narceïnsäure nicht entschieden werden konnte.

Vorliegende Thatsachen führen nun zu dem Schlusse, dass

1) das käufliche Narceïn durch gemässigte Oxydation gereinigt werden kann und man ein reineres Narceïn vom Schmelzpunkt 162° C. erhält.

2) dass das Narceïn bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in oben angegebener Weise in eine stickstoffhaltige Säure zerlegt wird, deren Stickstoff tertiär gebunden ist und nicht pyridinartig, denn sonst könnte eine Abspaltung von Dimethylamin beim blosen Erhitzen nicht stattfinden.

3) finde ich noch darin eine Bestätigung der Annahme, dass das Narceïn keinen Pyridinkern enthalten kann, da schon beim Kochen mit Kalilauge der Stickstoff als Ammoniak und Dimethylamin abgegeben wird.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. K. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

ALEXANDER MEIXNER.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Sträcker.
1887.